

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09185166 A**

(43) Date of publication of application: **15.07.97**

(51) Int. Cl.

G03F 7/027
G03F 7/027
C08F220/20
C08F220/20
C08F220/28
C08F222/40
C08F299/00
C08G 59/32
C08G 59/40
C08G 59/40
C09D 11/00
H05K 3/28
// C08L 33/04
C08L 33/26

(21) Application number: **07352410**

(22) Date of filing: **28.12.95**

(71) Applicant: **TAIYO INK MFG LTD**

(72) Inventor: **MANAKA KAORU**
ONO YOSHIHIRO
IWAIDA SATORU
YODA KYOICHI
ICHIKAWA HIBIKI
NARITA YASUKO

**(54) PHOTSENSITIVE PREPOLYMER AND
PHOTOSETTING AND THERMOSETTING
SOLDERING RESIST INK COMPOSITION USING
THE SAME**

soldering resist ink compsn. contains the photosensitive prepolymer, a photopolymn. initiator, a diluent and a multifunctional epoxy compd. having at least two epoxy groups in one molecule.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a soldering resist ink compsn. excellent in adhesion, electric insulating property, electric corrosion resistance, heat resistance to soldering, chemical resistance, resistance to electroless gold plating, etc., and to obtain a photosensitive prepolymer used for the compsn.

SOLUTION: This photosensitive prepolymer is represented by the formula (where R¹ is H, 1-12C alkyl, etc., each of R², R⁴ and R⁵ is H or methyl, R³ is 1-12C aliphatic hydrocarbon, R⁶ is polycarboxylic monoester, the molar ratio of X:(X+Z) is 60:40 to 10:90 and the molar ratio of Y:Z is 30:70 to 100:0) and has a wt. average mol.wt. of 5,000-40,000 and 40-150mgKOH/g acid value. This

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-185166

(43) 公開日 平成9年(1997)7月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/027	5 1 2		G 0 3 F 7/027	5 1 2
	5 1 5			5 1 5
C 0 8 F 220/20	MMD	7824-4 J	C 0 8 F 220/20	MMD
	MMW	7824-4 J		MMW
220/28	MML		220/28	MML
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 17 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-352410

(22) 出願日 平成7年(1995)12月28日

(71) 出願人 591021305

太陽インキ製造株式会社

東京都練馬区羽沢二丁目7番1号

(72) 発明者 間中 薫

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72) 発明者 大野 義弘

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72) 発明者 岩井田 悟

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(74) 代理人 弁理士 ▲吉▼田 繁喜

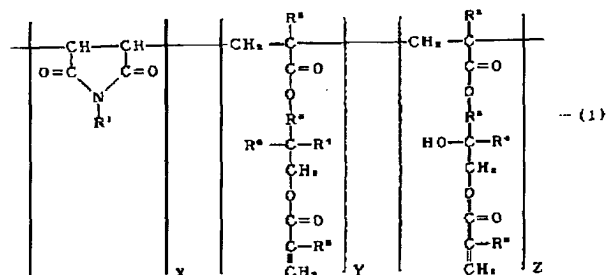
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性プレポリマー及びそれを用いた光硬化性・熱硬化性ソルダーレジストインキ組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 密着性、電気絶縁性、耐電蝕性、はんだ耐熱性、耐薬品性、無電解金めっき耐性等に優れたソルダーレジストインキ組成物及び該組成物に用いる感光性プレポリマーを提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表わされ、式中のXと(Y+Z)のモル比が60:40~10:90で、YとZのモル比が30:70~100:0の範囲にあり、且つ重量平均分子量が5,000~40,000、酸価が40~150mg KOH/gの範囲にある感光性プレポリマー。ソルダーレジストインキ組成物は、(A)上記感光性プレポリマー、(B)光重合開始剤、(C)希釈剤、及び(D)1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物を含有する。



(式中、R¹ は水素原子、炭素数1~12のアルキル基、シクロヘキシル基、アリール基又は置換アリール基を表わし、R²、R⁴及びR⁵はそれぞれ水素原子又はメチル基を表わし、R³は炭素数1~12の脂肪族炭化水素基を表わし、R⁶は多価カルボン酸のモノエステル基を表わす。)

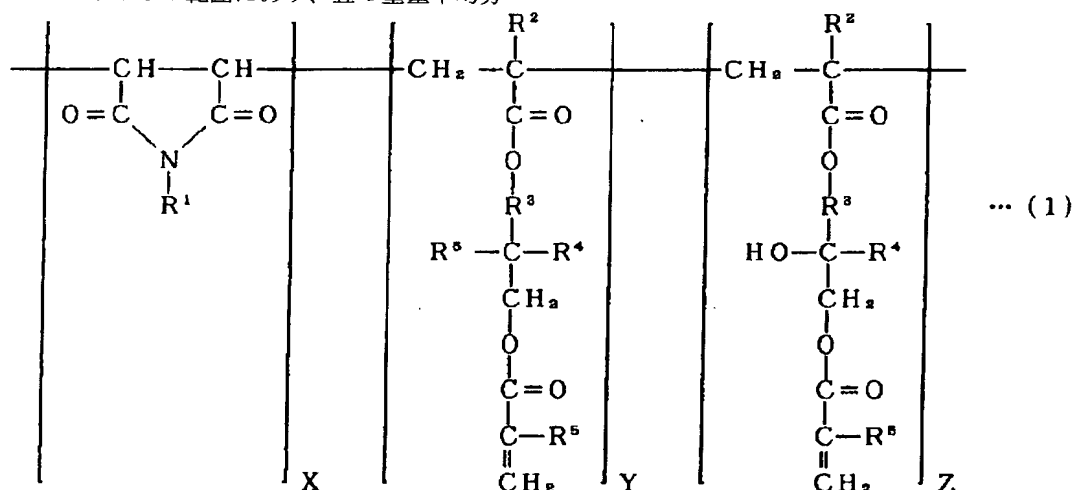
(式中、R¹ は水素原子、炭素数1~12のアルキル基等、R²、R⁴及びR⁵はそれぞれ水素原子又はメチル基、R³は炭素数1~12の脂肪族炭化水素基、R⁶は多価カルボン酸のモノエステル基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化1の一般式(1)で表わされる繰り返し単位を有し、一般式(1)中のXと(Y+Z)のモル比が60:40~10:90で、YとZのモル比が30:70~100:0の範囲にあり、且つ重量平均分

子量が5,000~40,000、酸価が40~150 mg KOH/gの範囲にあることを特徴とする感光性プレポリマー。

【化1】

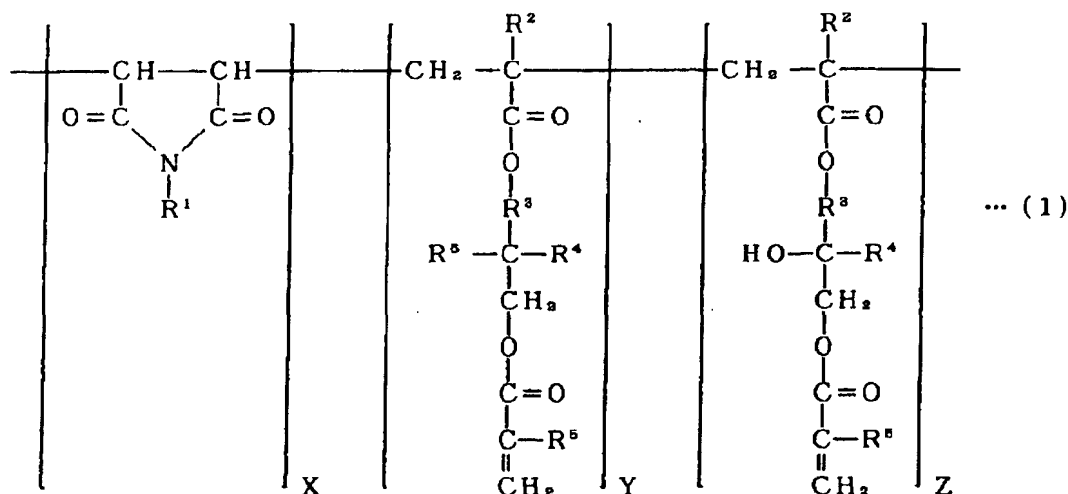


(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1~12のアルキル基、シクロヘキシル基、アリール基又は置換アリール基を表わし、 R^2 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ水素原子又はメチル基を表わし、 R^3 は炭素数1~12の脂肪族炭化水素基を表わし、 R^6 は多価カルボン酸のモノエステル基を表わす。)

【請求項2】 (A) 下記化2の一般式(1)で表わされる繰り返し単位を有し、一般式(1)中のXと(Y+Z)のモル比が60:40~10:90で、YとZのモル比が30:70~100:0の範囲にあり、且つ重量平均分子量が5,000~40,000、固形分酸価が40~150 mg KOH/gの範囲にある感光性プレポ

リマー、(B) 光重合開始剤、(C) 希釈剤、及び(D) 1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物を含有することを特徴とする光硬化性・熱硬化性ソルダーレジストインキ組成物。

【化2】



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～12のアルキル基、シクロヘキシル基、アリール基又は置換アリール基を表わし、 R^2 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ水素原子又はメチル基を表わし、 R^3 は炭素数1～12の脂肪族炭化水素基を表わし、 R^6 は多価カルボン酸のモノエステル基を表わす。)

【請求項3】 前記感光性プレポリマー (A) が、一般式 (1) 中の X と (Y+Z) のモル比が 50 : 50～20 : 80 で、Y と Z のモル比が 40 : 60～100 : 0 の範囲にあり、且つ重量平均分子量が 5,000～40,000、固形分酸価が 50～150 mg KOH/g の範囲にある感光性プレポリマーであることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項4】 前記多官能エポキシ化合物 (D) が、結晶性で融点が 130～160℃の範囲にあり、且つ上記希釈剤 (C) に難溶性である多官能エポキシ化合物であることを特徴とする請求項2又は3に記載の組成物。

【請求項5】 前記多官能エポキシ化合物 (D) が、S-トリアジン環骨格面に対し同一方向にエポキシ基が付いた構造を持つα体のトリグリシジルイソシアヌレート を60重量%以上含有することを特徴とする請求項2乃至4のいずれか一項に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な感光性プレポリマー及びそれを用いた光硬化性・熱硬化性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、仮乾燥後の指触乾燥性や光硬化性、熱硬化性に優れ、且つ、密着性、はんだ耐熱性、無電解金めっき耐性等の耐めっき性、耐薬品性等に優れたプリント配線板用ソルダーレジストとして有用なアルカリ現像可能な光硬化性・熱硬化性ソルダーレジストインキ組成物、及び該組成物に有利に用いることができる感光性プレポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】 最近の半導体部品の急速な進歩により、電子機器は小型軽量化、高性能化、多機能化の傾向にあり、これらに追従してプリント配線板も高密度化、部品の表面実装化が進みつつある。これらの高密度プリント配線板に対応して、ドライフィルム型フォトソルダーレジストや液状フォトソルダーレジストが開発されている。ドライフィルム型フォトソルダーレジストとしては、例えば特開昭57-55914号公報にウレタンジ(メタ)アクリレートと特定のガラス転移温度を有する線状高分子化合物と光増感剤とを含有してなるドライフィルム用の感光性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、これらのドライフィルム型フォトソルダーレジストの場合、はんだ耐熱性や密着性が充分ではなく信頼性に欠けるため、実際には殆ど使用されていないという状況である。

【0003】 一方、液状フォトソルダーレジストとしては、特開昭61-243869号公報に、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応生成物に、飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる活性エネルギー線硬化性樹脂、光重合開始剤、希釈剤、エポキシ化合物からなる光硬化性及び熱硬化性の液状レジストインキ組成物が開示されている。しかし、液状のエポキシ樹脂などを用いた場合、仮乾燥後の指触乾燥性や現像ライフに問題を生じることがある。また、このような液状レジストインキ組成物のベースポリマーとして共重合体系の感光性樹脂も知られているが、一般に

共重合体系の感光性樹脂を用いた場合、無電解金めつき耐性に劣り、また仮乾燥後の指触乾燥性においても上記ノボラック型エポキシ化合物をバックボーンポリマーとする活性エネルギー線硬化性樹脂を用いた場合に比べて劣るという難点がある。

【0004】また、近年、作業性の向上の観点から、光硬化性についてのインキの高感度化や自動露光機の導入が増えつつある。インキの高感度化に関しては、配合される液状の多官能感光性モノマーの増量等の方策が一般的に採用されているが、同時に指触乾燥性の低下を招くことが問題となっている。また、自動露光機を用いる場合には、人為的にネガフィルムを剥がす場合と異なり、フレームの上下動のみでネガフィルムが剥がれるような指触乾燥性が必要となる。このように、最近では、ソルダーレジストに要求される諸特性に優れるという要求に加えて、指触乾燥性にも優れたフォトソルダーレジストの要求が増えつつある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、仮乾燥後の指触乾燥性や光硬化性、熱硬化性に優

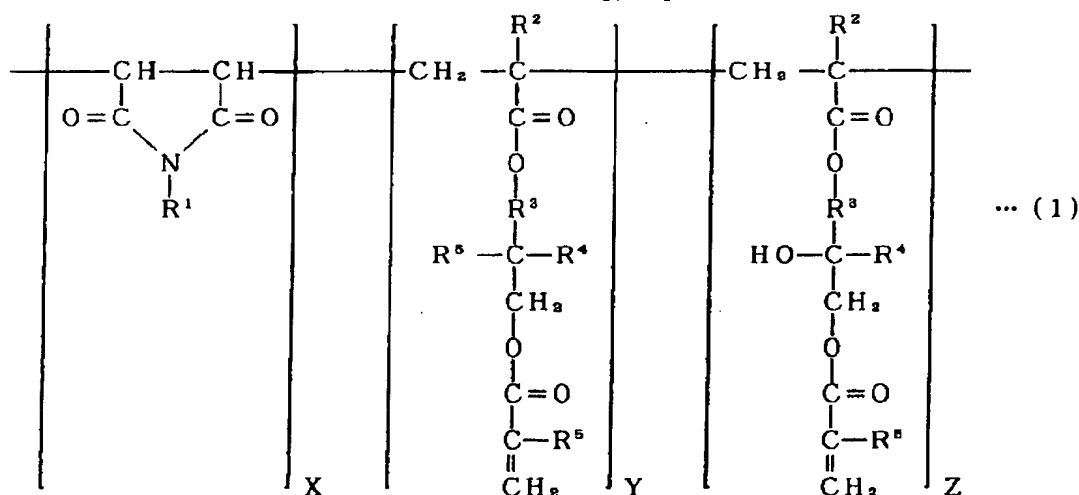
れ、且つソルダーレジストに要求される密着性、電気絶縁性、耐電蝕性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性、耐めつき性、特に無電解金めつき耐性等に優れた硬化塗膜が得られるアルカリ現像可能な光硬化性・熱硬化性ソルダーレジストインキ組成物を提供することにある。さらに本発明の目的は、光硬化性・熱硬化性ソルダーレジストインキ組成物に用いて上記のような優れた特性を発揮せしめることができる感光性プレポリマーを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明によれば、下記化3の一般式(1)で表わされる繰返し単位を有し、一般式(1)中のXと(Y+Z)のモル比が60:40~10:90で、YとZのモル比が30:70~100:0の範囲にあり、且つ重量平均分子量が5,000~40,000、酸価が40~150mg KOH/gの範囲にあることを特徴とする感光性プレポリマーが提供される。

【0007】

【化3】



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1~12のアルキル基、シクロヘキシル基、アリール基又は置換アリール基を表わし、 R^2 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ水素原子又はメチル基を表わし、 R^3 は炭素数1~12の脂肪族炭化水素基を表わし、 R^6 は多価

カルボン酸のモノエステル基を表わす。)

【0008】さらに本発明によれば、上記感光性プレポリマーを含有する光硬化性・熱硬化性ソルダーレジストインキ組成物も提供される。すなわち、(A) 上記一般式(1)で表わされる繰返し単位を有し、一般式

(1)中のXと(Y+Z)のモル比が60:40~10:90で、YとZのモル比が30:70~100:0の範囲にあり、且つ重量平均分子量が5,000~4

0,000、固形分酸価が40~150mg KOH/gの範囲にある感光性プレポリマー、(B) 光重合開始剤、(C) 希釈剤、及び(D) 1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物を含有することを特徴とするアルカリ現像可能な光硬化性・熱硬化性ソルダーレジストインキ組成物が提供される。

【0009】好適な態様においては、前記感光性プレポ

リマー（A）として、前記一般式（1）中のXと（Y+Z）のモル比が50：50～20：80で、YとZのモル比が40：60～100：0の範囲にあり、且つ重量平均分子量が5,000～40,000、固形分酸価が50～150mg KOH/gの範囲にある感光性プレポリマーが用いられ、また、前記多官能エポキシ化合物

（D）として、結晶性で融点が130～160℃の範囲にあり、且つ前記希釈剤（C）に難溶性である多官能エポキシ化合物、特にS-トリアジン環骨格面に対し同一方向にエポキシ基が付いた構造を持つα体のトリグリシジルイソシアヌレート（以下、α-トリグリシジルイソシアヌレートと称す）を60重量%以上含有する多官能エポキシ化合物が用いられる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、（A）上記一般式（1）で表わされる繰返し単位を有し、一般式（1）中のXと（Y+Z）のモル比が60：40～10：90で、YとZのモル比が30：70～100：0の範囲にあり、且つ重量平均分子量が5,000～40,000、固形分酸価が40～150mg KOH/gの範囲にある感光性プレポリマー、（B）光重合開始剤、（C）希釈剤、及び（D）1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物を含有する光硬化性・熱硬化性ソルダーレジストインキ組成物は、仮乾燥後の指触乾燥性に優れ、また、高い光硬化性を示し、自動露光機を用いて露光が可能となり、ソルダーレジストとして要求される高解像性、密着性、電気絶縁性、耐電蝕性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性、耐めっき性等に優れたソルダーレジスト膜を作業性よく形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明の光硬化性・熱硬化性ソルダーレジストインキ組成物において用いる感光性プレポリマーは、前記一般式（1）で示されるように、エステル型感光性成分に加えて、主鎖にイミド環が導入されたものであるため、これを配合した組成物は、従来ソルダーレジスト用の好適な感光性樹脂として知られているノボラック型エポキシアクリレートの多塩基酸無水物付加物（ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応生成物に、飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる感光性樹脂）を配合したものと同等の特性を発揮できることに加えて、特に無電解めっき耐性が向上し、またイミド環の導入によってガラス転移点が上がリ、仮乾燥後の指触乾燥性に優れた組成物が得られる。

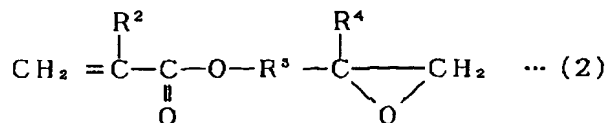
【0012】さらに本発明者らの研究によれば、ソルダ

ーレジストインキ組成物に配合する熱硬化性成分（D）として、該組成物の塗膜を露光、現像後に熱硬化させる際の硬化温度に近い融点を持ち、結晶性であり、且つ使用する希釈剤に対して難溶性の多官能エポキシ化合物を用いることにより、仮乾燥後の指触乾燥性や現像ライフに優れ、また、ポットライフ、シェルフライフが長い分散型の一液形態の光硬化性・熱硬化性ソルダーレジストインキ組成物を提供でき、このような組成物を用いることにより、前記したような諸特性に優れたソルダーレジスト膜を作業性よく形成できることを見出した。

【0013】すなわち、前記のような高融点で希釈剤に難溶性の多官能エポキシ化合物は、軟化点及び融点が高いため、前記組成物の塗膜を仮乾燥する際の温度（約60～100℃）では軟化せず、従って指触乾燥性に優れた乾燥塗膜が得られ、自動露光機による露光を問題なく行える。また、前記組成物に感光性モノマーを加えても指触乾燥性をそれ程悪化させることはないの、光硬化性・熱硬化性ソルダーレジストインキ組成物の光硬化性に対する高感度化を図ることも可能となる。さらに、前記多官能エポキシ化合物は、使用する希釈剤に難溶性であるため、前記組成物の保存温度（一般に常温）では極めて反応性が低く、従ってこのような多官能エポキシ化合物を含有してなる組成物は、ポットライフ、シェルフライフが長くなると共に、一液化も可能となる。その反面、その後の熱硬化（ポストキュア）の工程において、前記組成物の光硬化塗膜が前記多官能エポキシ化合物の融点近くの温度に加熱されると、前記多官能エポキシ化合物は軟化、熔融し、前記カルボキシル基を有する感光性プレポリマー（A）と架橋反応が起こり、前記のような諸特性に優れたソルダーレジスト膜が得られる。

【0014】以下、本発明の光硬化性・熱硬化性ソルダーレジストインキ組成物の各成分について詳細に説明する。前記一般式（1）で表わされる感光性プレポリマー（A）は、下記化4の一般式（2）で表わされる化合物（a）、即ちエポキシ含有アクリレート及び／又はエポキシ含有メタアクリレート40～90モル%、好ましくは50～80モル%と、下記化5の一般式（3）で表わされる化合物（b）、即ちマレイミド化合物10～60モル%、好ましくは20～50モル%とを共重合させ、得られた共重合体の側鎖のエポキシ基にアクリル酸及び／又はメタクリル酸をエステル化反応させ、該エステル化反応によって生成した水酸基に、固形分酸価が40～150mg KOH/g、好ましくは50～150mg KOH/gとなるように、飽和又は不飽和の多塩基酸無水物（c）を反応させて得られる。

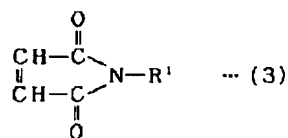
【化4】



(式中、 R^2 、 R^4 はそれぞれ水素原子又はメチル基を表わし、 R^3 は炭素数1～12の脂肪族炭化水素基を表わす。)

【0015】

【化5】



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～12のアルキル基、

シクロヘキシル基、アリール基又は置換アリール基を表わす。)

【0016】前記一般式(2)で表される化合物(a)と前記一般式(3)で表される化合物(b)との共重合反応は、例えばアゾビスイソブチロニトリル、有機過酸化化物等のラジカル重合触媒の存在下で容易に進行し、常法に従って、例えば約40～130℃での溶液重合法等によって行うことができ、ランダム共重合体が生成する。また、得られた共重合体の側鎖のエポキシ基へのアクリル酸及び/又はメタクリル酸のエステル化反応、及び該エステル化反応によって生成した水酸基への飽和又は不飽和の多塩基酸無水物(c)の付加反応は、反応を促進させるために触媒(例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチビン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等)を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは0.1～10重量%である。また、反応中の重合を防止するために、重合禁止剤(例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等)を使用するのが好ましく、その使用量は反応原料混合物に対して好ましくは0.01～1重量%である。前記エステル化反応の反応温度は好ましくは80～110℃であり、また前記付加反応の反応温度は好ましくは60～100℃である。

【0017】上記共重合体の側鎖のエポキシ基への(メタ)アクリル酸のエステル化反応は、エポキシ基1当量に対して(メタ)アクリル酸を当量もしくは若干過剰の比率で反応させることが好ましい。一方、前記多塩基酸無水物(c)の使用割合としては、反応生成物の感光性プレポリマー(A)の固形分酸価が40～150mg KOH/g、好ましくは50～150mg KOH/gとなる範囲である。生成される感光性プレポリマー(A)の酸価が40mg KOH/g未満の場合、アルカリ溶解性が悪くなり、後述する希アルカリ水溶液での現像が困

難となり、一方、150mg KOH/gを超えて大きくなると、光硬化膜の耐現像性や、耐アルカリ性、電気特性等のレジストとしての特性が低下し、ソルダーレジストとして使用できなくなる恐れがあるので、いずれも好ましくない。

【0018】また、前記一般式(1)における各モノ一成分の比は、モル比で $X : (Y + Z) = 60 : 40 \sim 10 : 90$ 、好ましくは $X : (Y + Z) = 50 : 50 \sim 20 : 80$ で、 $Y : Z = 30 : 70 \sim 100 : 0$ 、好ましくは $Y : Z = 40 : 60 \sim 100 : 0$ の範囲にあることが望ましい。前記一般式(3)で表わされるマレイミド化合物(b)の割合が10モル%より少ないと、塗膜の仮乾燥後の指触乾燥性や、硬化塗膜の耐金めつき性が悪くなり、一方、60モル%より多すぎると、感光性不飽和二重結合やカルボキシル基の割合が少なくなることから、光(紫外線)硬化性及び現像性が悪くなるので好ましくない。また、前記一般式(1)において $Y : Z$ が30 : 70～100 : 0の範囲を外れると、前記した範囲の感光性プレポリマー(A)の酸価が得られなくなるので好ましくない。

【0019】さらに、生成する感光性プレポリマー

(A)の重量平均分子量は、5,000～40,000の範囲にあることが必要である。感光性プレポリマーの重量平均分子量が5,000より小さいと、塗膜の仮乾燥後の指触乾燥性や、硬化塗膜のはんだ耐熱性、耐金めつき性が悪くなり、一方、40,000より大きいと、現像性が悪くなる。

【0020】上記のような感光性プレポリマー(A)は、バックボーン・ポリマーの側鎖に多数の遊離のカルボキシル基を付与したものであるため、この感光性プレポリマーを含有する組成物は、希アルカリ水溶液による現像が可能となると同時に、露光、現像後、塗膜を後加熱することにより、別に熱硬化性の配合成分として加える多官能エポキシ化合物(D)のエポキシ基と上記側鎖の遊離のカルボキシル基との間で付加反応が起こり、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、無電解金めつき耐

性、電気特性、硬度などの諸特性に優れたソルダーレジスト膜が得られる。なお、前記共重合体の側鎖のエポキシ基への(メタ)アクリル酸のエステル化反応によって生成した水酸基に多塩基酸無水物を付加反応させてカルボキシル基を導入するものであるため、立体障害による影響を受け難く、反応がスムーズに進行するという利点が見られると共に、共重合体の主鎖ではなく側鎖にカルボキシル基が付加されていることは、アルカリ水溶液による現像性の点においても有利である。

【0021】前記一般式(2)で表わされるエポキシ含有(メタ)アクリレート(a)としては、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートが好ましい。また、前記一般式(3)で表わされるマレイミド化合物(b)としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(4-メチルフェニル)マレイミド等が挙げられるが、これらのなかでもN-シクロヘキシルマレイミドが好ましい。

【0022】なお、前記共重合体の合成に際しては、前記各モノマー成分の他に、他のエチレン性不飽和結合を有する共重合性モノマーを用いて共重合せしめることもできる。このような共重合性モノマーの代表的なものとしては、スチレン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン；置換基としてメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、カプリル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、イソボルニル、メトキシエチル、ブトキシエチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル等の置換基を有するアクリレートもしくはメタクリレート；ポリエチレングリコールのモノアクリレートもしくはモノメタクリレート、又はポリプロピレングリコールのモノアクリレート、モノメタクリレート；酢酸ビニル、酪酸ビニル又は安息香酸ビニル；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド；アクリロニトリルもしくは無水マレイン酸等があり、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができるが、共重合樹脂のガラス転移点T_gやコストの面から、スチレンや2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートやメチル(メタ)アクリレートを用いることが好ましい。また、塗膜中の光透過性の面から、ベンゼン環を含まないメチル(メタ)アクリレートや2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを使用することがより好ましい。

【0023】前記飽和又は不飽和の多塩基酸無水物

(c)としては、代表的なものとして無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸などの二塩基性酸無水物；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物；その他これに付随する例えば5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物のような多価カルボン酸無水物誘導体などが使用できるが、特にテトラヒドロ無水フタル酸が好ましい。

【0024】前記(B)成分の光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類；ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン類；ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン等のアントラキノン類；ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド等の有機過酸化物；2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、リボフラビンテトラブチレート、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物；2,4,6-トリス-s-トリアジン、2,2,2-トリプロモ

エタノール、トリブロモメチルフェニルスルホン等の有機ハロゲン化合物；2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いることもでき、また2種以上を組み合わせ使用することもできる。さらに、このような光重合開始剤（B）は、N，N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N，N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類のような光増感剤の1種あるいは2種以上と組み合わせ用いることができる。

【0025】上記のような光重合開始剤（B）の使用量の好適な範囲は、前記感光性プレポリマー（A）100重量部に対して0.2～30重量部、好ましくは5～25重量部となる割合である。光重合開始剤の配合割合が0.2重量部未満の場合には光硬化性が悪くなり、一方、30重量部より多い場合には硬化塗膜の特性が悪くなり、また、ソルダーレジストインキ組成物の保存安定性が悪くなるので好ましくない。

【0026】さらに、前記（C）成分の希釈剤としては有機溶剤及び／又は光重合性モノマーが使用できる。有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などが挙げられ、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0027】有機溶剤の使用目的は、前記感光性プレポリマー（A）を溶解し、希釈せしめ、それによって液状として塗布し、次いで仮乾燥させることにより造膜せしめ、接触露光を可能とするためである。有機溶剤の使用量は特定の割合に限定されるものではないが、前記感光性プレポリマー（A）100重量部に対して30～300重量部程度の範囲が適当であり、選択する塗布方法等に応じて適宜設定できる。

【0028】一方、光重合性モノマーの代表的なものとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒド

ロキシプロピルアクリレート、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルフォリン、メトキシテトラエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、N，N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、メラミンアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、グリセリンジグリシジルエーテルジアクリレート、グリセリントリグリシジルエーテルトリアクリレート、イソボルニルアクリレート、シクロペンタジエンモノ-あるいはジ-アクリレート、ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレート等の多価アルコール又はこれらのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイド付加物の多価アクリレート類、及び上記アクリレートに対応する各メタアクリレート類、多塩基酸とヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとのモノ-、ジ-、トリ-又はそれ以上のポリエステルなどが挙げられ、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0029】上記光重合性モノマーの使用目的は、前記感光性プレポリマーを希釈せしめ、塗布しやすい状態にするとともに、光重合性を増強するものであり、好適な使用量は前記感光性プレポリマー（A）100重量部に対し3～50重量部である。3重量部未満の場合は光硬化性増強効果が充分ではなく、一方、50重量部を超えると仮乾燥後の塗膜の指乾乾燥性が低下するため好ましくない。

【0030】本発明の光硬化性・熱硬化性ソルダーレジストインキ組成物は、前記した各成分の他に、さらに熱硬化性成分として（D）1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物を含有し、これによって、各種樹脂絶縁層の形成、エッチングレジストやマーキングインキなどとしての用途の他、プリント配線板のソルダーレジスト形成に好適に用いることができる。このような多官能エポキシ化合物（D）としては、例えば日本化薬（株）製EBPS-200、旭電化工業（株）製EPX-30、大日本インキ化学工業（株）製エピクロンEXA-1514等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；日本油脂（株）製ブレンマーDGT等のジグリシジルフタレート樹脂；日産化学（株）製TEPIC、チバ・ガイギー社製アララダイトPT810等の複

素環式エポキシ樹脂；油化シェルエポキシ（株）製YX-4000等のビシレノール型エポキシ樹脂；油化シェルエポキシ（株）製YL-6056等のビフェノール型エポキシ樹脂；東都化成（株）製ZX-1063等のテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂などの希釈剤に難溶性のエポキシ樹脂や、油化シェルエポキシ（株）製エピコート1009、1031、大日本インキ化学工業（株）製エピクロンN-3050、N-7050、N-9050、旭化成工業（株）製AER-664、AER-667、AER-669、東都化成（株）製YD-012、YD-014、YD-017、YD-020、YD-002、チバ・ガイギー社製XAC-5005、GT-7004、6484T、6099、ダウ・ケミカル社製DER-642U、DER-673MF、旭電化工業（株）製EP-5400、EP-5900等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；東都化成（株）製ST-2004、ST-2007等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；東都化成（株）製、YDF-2004、YDF-2007等のビスフェノールF型エポキシ樹脂；坂本薬品工業（株）製SR-BBS、SR-TBA-400、旭電化工業（株）製EP-62、EP-66、旭化成工業（株）製AER-755、AER-765、東都化成（株）製YDB-600、YDB-715等の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂；日本化薬（株）製EPPN-201、EOCN-103、EOCN-1020、EOCN-1025、BREN、旭化成工業（株）製ECN-278、ECN-292、ECN-299、チバ・ガイギー社製ECN-1273、ECN-1299、東都化成（株）製YDCN-220L、YDCN-220HH、YDCN-702、YDCN-704、YDPN-601、YDPN-602、大日本インキ化学工業（株）製エピクロン-673、N-680、N-695、N-770、N-775等のノボラック型エポキシ樹脂；旭電化工業（株）製EPX-8001、EPX-8002、EPPX-8060、EPPX-8061、大日本インキ化学工業（株）製エピクロンN-880等のビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂；旭電化工業（株）製EPX-49-60、EPX-49-30等のクレート型エポキシ樹脂；東都化成（株）製YDG-414等のグリオキザール型エポキシ樹脂；東都化成（株）製YH-1402、ST-110、油化シェルエポキシ（株）製YL-931、YL-933等のアミノ基含有エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業（株）製エピクロンTSR-601、旭電化工業（株）製EPX-84-2、EPX-4061等のゴム変性エポキシ樹脂；山陽国策パルプ（株）製DCE-400等のジシクロペンタジエンフェノリック型エポキシ樹脂；旭電化工業（株）製X-1359等のシリコン変性エポキシ樹脂；ダイセル化学工業（株）製ブラクセルG-402、G-710等のε-カプロラクトン変性

エポキシ樹脂などの希釈剤に可溶性のエポキシ樹脂などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができるが、特に希釈剤に難溶性の微粒状のエポキシ樹脂、あるいは難溶性のエポキシ樹脂と可溶性のエポキシ樹脂を組み合わせる用いることが好ましい。上記熱硬化性成分としての多官能エポキシ化合物（D）の配合量は、前記感光性プレポリマー（A）100重量部に対して5～100重量部、好ましくは15～60重量部である。

【0031】前記した多官能エポキシ化合物（D）の中でも、特に、結晶性で融点が130～160℃、好ましくは135～160℃の範囲にあり、且つ希釈剤に難溶性である多官能エポキシ化合物を用いることが好ましい。このようなエポキシ化合物としては、α-トリグリシジルイソシアヌレートが特に好適に使用できる。α-トリグリシジルイソシアヌレートは、前記したように、S-トリアジン環骨格面に対し、3個のエポキシ基が同一方向に付いた構造を有し、融点が150～156℃であり、且つ前記したような希釈剤（C）に対する溶解性が低いという性質を有している。このようなα-トリグリシジルイソシアヌレートの市販品としては、例えば日産化学工業（株）製TEPIC（登録商標）-Hがある。

【0032】α-トリグリシジルイソシアヌレートの異性体として、S-トリアジン環骨格面に対し1個のエポキシ基が他の2個のエポキシ基と異なった方向に付いた構造（以下、β体と称す）を持つβ-トリグリシジルイソシアヌレート（市販品としては、例えば日産化学工業（株）製TEPIC-Lがある）があるが、β体は、融点が101～106℃であり、且つ希釈剤に対する溶解性がα体に比べて高いという性質を有していることから、α体と組み合わせる用いることが好ましい。α体とβ体との混合物、或いはα体と他の多官能エポキシ化合物との混合物等を用いる場合、α体の含有率は60重量%以上にすることが好ましい。α体の含有率が60重量%未満になると混合物の融点が130℃未満となり、仮乾燥後の指触乾燥性や現像ライフが低下するので好ましくない。また、同様の多官能エポキシ化合物でもその融点が160℃を超える多官能エポキシ化合物の場合、熱硬化時に熔融せず、硬化塗膜が白化するという現象を起こすことがあるので、好ましくない。

【0033】トリグリシジルイソシアヌレートは、一般にイソシアヌル酸とエピクロロヒドリンとの反応生成物に苛性ソーダを作用させ、脱NaClによって閉環させて合成されるが、通常、β体とα体が25重量%以下の混合物であり、また塩素が分子内に残留した結晶性のない多核体の副生成物も少量含まれる。この副生成物は結晶性がないため再結晶法によってα体、β体から分離され、塩素含量が低く抑えられた高純度グレードのものも製造できる。一般に市販品のトリグリシジルイソシアヌ

レートは、一般グレードから塩素含量を低く抑えた高純度グレードのものまでであるが、 β 体の含有量が α 体の含有量の約3倍以上と多いため、例えば日産化学工業

(株)によりTEPIC(登録商標)として市販されているものは融点90~125℃のトリグリシジルイソシアヌレートである。また、上記合成過程において洗浄によって除かれなかった残留NaCl及び上記副生成物に由来する塩素分(塩素イオン)を含むため、これをソルダーレジストインキ組成物の熱硬化性成分として用いた場合、形成されるソルダーレジスト膜の電気絶縁性、耐電蝕性等の電気特性に悪影響を及ぼすという難点がある。

【0034】本発明で好適に用いられる α -トリグリシジルイソシアヌレートは、希釈剤に対する溶解度の差を利用して再結晶法により β -トリグリシジルイソシアヌレートから分離、精製される。そして、このように分離精製された α 体には塩素残渣(塩素イオン)等の不純物が殆ど含まれないため、ソルダーレジストインキ組成物の熱硬化性成分として用いた場合、電気絶縁性、耐電蝕性等の電気特性に優れたソルダーレジスト膜を形成できる。前記したような多官能エポキシ化合物(D)、例えば α -トリグリシジルイソシアヌレート、又は α 体を60重量%以上含有する α 体と β 体の混合トリグリシジルイソシアヌレートの配合割合は、前記感光性プレポリマー(A)のカルボキシル基1当量に対して、0.3~3.0エポキシ当量、好ましくは0.7~2.0エポキシ当量の範囲が望ましい。

【0035】なお、本発明のソルダーレジストインキ組成物においては、前記したように、熱硬化性成分として、希釈剤(C)に可溶な公知慣用の多官能エポキシ化合物を、現像ライフ、指触乾燥性等の特性において実用上問題のない範囲で用いることができる。このような希釈剤に可溶な多官能エポキシ化合物の配合量は、熱硬化性成分としての全エポキシ化合物のエポキシ当量の50モル%未満の割合であることが好ましい。希釈剤に可溶な多官能エポキシ化合物の配合割合が50モル%以上になると、仮乾燥後の指触乾燥性や現像ライフが低下するので好ましくない。また、上記のような希釈剤に可溶な多官能エポキシ化合物を多量に用いる場合、プリント配線板への塗布前に多少増粘し易くなるので、前記感光性プレポリマー(A)を主成分とする主剤と熱硬化性成分(D)を主成分とする硬化剤の二液形態に組成し、使用に際して両者を混合して用いるのが望ましい。

【0036】かくして得られる光硬化性・熱硬化性ソルダーレジストインキ組成物は、前記感光性プレポリマー(A)中に水酸基及び／又はカルボキシル基が含有され、感光性プレポリマー(A)中の水酸基及び／又はカルボキシル基がエポキシ樹脂の硬化剤として働くため、さらにエポキシ樹脂用硬化剤を併用することなく、ソルダーレジストとして十分に機能する。また前記光重合開

始剤(B)として、感光性向上のために使用されるアミノ基含有の前記光重合開始剤、光増感剤が含まれる場合、光重合開始剤、光増感剤中のアミノ基の効果により、前記エポキシ化合物(D)の硬化がさらに促進される。しながら、密着性、耐薬品性、はんだ耐熱性、金めつき耐性などの特性をより一層上げる目的で、さらにエポキシ樹脂用硬化剤(E)を併用することが好ましい。

【0037】このようなエポキシ樹脂用硬化剤もしくは硬化触媒(E)としては例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体；グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等のグアナミン類；ジアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-(ジメチルアミノ)-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシ-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン、メラミン等のアミン化合物などが挙げられ、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。市販されているものとしては、例えば四国化成

(株)製の2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ(いずれもイミダゾール系化合物の商品名)、サンアプロ社製のU-CAT3503X、U-CAT3502X(いずれもジメチルアミンのブロックイソシアネート化合物の商品名)などがある。上記のようなエポキシ樹脂用硬化剤を配合して硬化反応の反応開始温度を引き下げることが好ましい。上記エポキシ樹脂用硬化剤の配合量は通常の量的割合で充分であり、例えば前記感光性プレポリマー(A)100重量部に対して20重量部以下、好ましくは0.1~15.0重量部の割合である。

【0038】また、本発明のソルダーレジストインキ組成物は、必要に応じて、プリント配線板の回路、即ち銅の酸化防止の目的で、アデニン、ビニルトリアジン、オルソトリルビグアニド等の化合物を使用することができる。これらの化合物の使用範囲は、前記感光性プレポリマー(A)100重量部に対し20重量部以下であり、これらを添加することにより、形成されるソルダーレジスト膜の耐薬品性が向上する。

【0039】さらに、密着性、硬度、はんだ耐熱性等の特性を上げる目的で、必要に応じて硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、無定形シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、ガラス繊維、炭素繊維、雲母粉などの公知慣用の無機充填剤が配合でき、その配合割合は前記感光性プレポリマー(A)100重量部に対し300重量部以下であり、好ましくは5~20

0重量部の割合である。また、現像性等の特性を上げる目的で、カルボキシル基含有エポキシ（メタ）アクリレートを配合でき、その配合割合は前記感光性プレポリマー（A）100重量部に対し100重量部以下である。

【0040】また、必要に応じてフタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知慣用の着色剤、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジンなどの公知慣用の熱重合禁止剤、アスベスト、微粉シリカ、有機ペントナイト、モンモリロナイトなどの公知慣用の増粘剤、シリコン系、フッ素系、高分子系などの消泡剤及び／又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤などの密着性付与剤のような公知慣用の添加剤類を配合することができる。

【0041】以上のような組成を有するソルダーレジストインキ組成物は、必要に応じて塗布方法に適した粘度に調整し、回路形成されたプリント配線板にスクリーン印刷法、カーテンコート法、スプレーコート法、ロールコート法等の方法により塗布し、例えば60～100℃の温度で組成物中に含まれる有機溶剤を揮発乾燥させる（仮乾燥）ことにより、タックフリーの塗膜を形成できる。その後、接触方式（又は非接触方式）により、パターンを形成したフォトマスクを通して選択的に活性光線により露光し、未露光部を希アルカリ水溶液（例えば0.5～5%炭酸ソーダ水溶液）により現像してレジストパターンを形成でき、さらに、例えば140～180℃の温度に加熱して熱硬化させることにより、密着性、硬度、はんだ耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、電気絶縁性、耐電蝕性等に優れたソルダーレジスト膜が形成される。

【0042】上記現像に使用される希アルカリ水溶液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などの希アルカリ水溶液が使用できる。また、光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプまたはメタルハライドランプなどが適当である。その他、レーザー光線なども露光用活性光線として利用できる。

【0043】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、以下において「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り全て重量基準である。

【0044】合成例1

温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えた

フラスコにカルビトールアセテート87.5部を入れ、窒素雰囲気下で90℃に加熱した。そこに、シクロヘキシルマレイミド71.6部、グリシジルメタクリレート85.2部、カルビトールアセテート50.0部及びパーブチルO（日本油脂（株）製、有機過酸化物系重合開始剤）4.7部の混合溶液を3時間かけて滴下した。その後さらに4時間攪拌し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を80℃に加熱し、そこに、メチルヒドロキノン0.1部、エステル化触媒としてトリフェニルホスフィン0.6部を加え、アクリル酸43.2部を徐々に滴下し、80～95℃で16時間反応させた。さらに、この樹脂溶液にテトラヒドロフタル酸無水物55.4部を加え、80～90℃で8時間反応させ、固形分酸価が80.2mg KOH/gで、重量平均分子量が11,400の樹脂溶液を得た。以下、この樹脂溶液をAワニスと称す。

【0045】合成例2

温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコにカルビトールアセテート87.7部を入れ、窒素雰囲気下で90℃に加熱した。そこに、シクロヘキシルマレイミド98.5部、グリシジルメタクリレート63.9部、カルビトールアセテート50.0部及びパーブチルO 6.5部の混合溶液を3時間かけて滴下した。その後さらに4時間攪拌し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を80℃に加熱し、そこに、メチルヒドロキノン0.1部、エステル化触媒としてトリフェニルホスフィン0.4部を加え、アクリル酸32.4部を徐々に滴下し、80～95℃で16時間反応させた。さらに、この樹脂溶液にテトラヒドロフタル酸無水物61.0部を加え、80～90℃で8時間反応させ、固形分酸価が82.2mg KOH/gで、重量平均分子量が8,700の樹脂溶液を得た。以下、この樹脂溶液をBワニスと称す。

【0046】合成例3

温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコにカルビトールアセテート100.0部を入れ、窒素雰囲気下で90℃に加熱した。そこに、シクロヘキシルマレイミド26.9部、グリシジルメタクリレート120.7部、カルビトールアセテート41.1部及びパーブチルO 4.4部の混合溶液を3時間かけて滴下した。その後さらに4時間攪拌し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を80℃に加熱し、そこに、メチルヒドロキノン0.15部、エステル化触媒としてトリフェニルホスフィン0.8部を加え、アクリル酸61.2部を徐々に滴下し、80～95℃で16時間反応させた。さらに、この樹脂溶液にテトラヒドロフタル酸無水物53.3部を加え、80～90℃で8時間反応させ、固形分酸価が75.1mg KOH/gで、重量平均分子量が12,500の樹脂溶液を得た。以下、この樹脂溶液をCワニスと称す。

【0047】比較合成例 1

温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコにカルビトールアセテート 100.0 部を入れ、窒素雰囲気下で 90℃ に加熱した。そこに、シクロヘキシルマレイミド 8.9 部、グリシジルメタクリレート 134.9 部、カルビトールアセテート 47.0 部及びパーブチル 4.3 部の混合溶液を 3 時間かけて滴下した。その後さらに 4 時間攪拌し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を 80℃ に加熱し、そこに、メチルヒドロキノン 0.2 部、エステル化触媒としてトリフェニルホスフィン 0.8 部を加え、アクリル酸 68.4 部を徐々に滴下し、80～95℃ で 16 時間反応させた。さらに、この樹脂溶液にテトラヒドロフタル酸無水物 60.8 部を加え、80～90℃ で 8 時間反応させ、固形分酸価が 82.2 mg KOH/g で、重量平均分子量が 11,200 の樹脂溶液を得た。以下、この樹脂溶液を D ワニスと称す。

【0048】比較合成例 2

温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコにカルビトールアセテート 50.0 部及びパーブチル 5.9 部を入れ、窒素雰囲気下で 90℃ に加熱した。そこに、シクロヘキシルマレイミド 125.3 部、グリシジルメタクリレート 42.6 部、カルビトールアセテート 75.4 部を加えて加熱溶解した混合溶液を 3 時間かけて滴下した。その後さらに 4 時間攪拌し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を 80℃ に加熱し、そこに、メチルヒドロキノン 0.1 部、エステル化触媒としてトリフェニルホスフィン 0.3 部を加え、アクリル酸 2

1.6 部を徐々に滴下し、80～95℃ で 16 時間反応させた。さらに、この樹脂溶液にテトラヒドロフタル酸無水物 43.3 部を加え、80～90℃ で 8 時間反応させ、固形分酸価が 68.8 mg KOH/g で、重量平均分子量が 9,200 の樹脂溶液を得た。以下、この樹脂溶液を E ワニスと称す。

【0049】比較合成例 3

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエピクロン N-695 (大日本インキ化学工業(株)製、エポキシ当量 = 220) 220 部を攪拌機及び還流冷却器の付いた四つ口フラスコに入れ、カルビトールアセテート 214 部を加えて加熱溶解した。次に、重合禁止剤としてヒドロキノン 0.1 部と、反応触媒としてトリフェニルホスフィン 2.0 部を加えた。この混合物を 95～105℃ に加熱し、アクリル酸 72 部を徐々に滴下し、16 時間反応させた。得られた反応生成物を 80～90℃ まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物 76 部を加えて 8 時間反応させ、冷却後、取り出した。このようにして得られた樹脂溶液は、固形分酸価が 76.3 mg KOH/g であった。以下、この樹脂溶液を F ワニスと称す。

【0050】N-695 ワニスの調製：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (エピクロン N-695) 75 部を攪拌機及び還流冷却器の付いた四つ口フラスコに入れ、カルビトールアセテート 25 部を加えて加熱溶解した N-695 ワニスを用意した。

【0051】実施例 1

前記合成例 1 で得られた A ワニスを、以下の配合成分を 3 本ロールミルで混練し、組成物 a を調製した。

組成物 a :

A ワニス	35 部
フタロシアニングリーン	0.5 部
硫酸バリウム	25 部
2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン	3.9 部
ジシアンジアミド	0.1 部
KS-66 (信越化学工業(株)製のシリコーン系消泡剤)	0.5 部
カルビトールアセテート	5 部
合計	70 部

また、前記のように用意した N-695 ワニスを、

以下の配合成分を混練し、組成物 b を調製した。

組成物 b :

N-695 ワニス	5 部
TEPIC-H	3 部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	5 部
硫酸バリウム	15 部
カルビトールアセテート	2 部
合計	30 部

上記のようにして調製した組成物 a と組成物 b を 70 : 30 の割合で混合して二液形態のソルダーレジストインキ組成物を得た。

組成物 a :

【0052】実施例 2

前記合成例 1 で得られた A ワニスを、以下の配合成分を 3 本ロールミルで混練し、組成物 a を調製した。

Aワニス	35部
フタロシアニングリーン	0.5部
硫酸バリウム	25部
2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2- モルフォリノープロパン-1-オン	3.9部
ジシアンジアミド	0.1部
KS-66	0.5部
カルビトールアセテート	5部
合計	70部

また、前記のように用意したN-695ワニスを用い、以下の配合成分を混練し、組成物bを調製した。

組成物b:

N-695ワニス	5部
TEPIC	3部
(日産化学工業(株)製のトリグリシジルイソシアヌレートで、 α体が25%以下である。)	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	5部
硫酸バリウム	15部
カルビトールアセテート	2部
合計	30部

上記のようにして調製した組成物aと組成物bを70:30の割合で混合して二液形態のソルダーレジストインキ組成物を得た。

前記合成例2で得られたBワニスを用いた以下の配合成分を、3本ロールミルで混練し、一液形態のソルダーレジストインキ組成物を得た。

【0053】実施例3

Bワニス	35部
フタロシアニングリーン	0.5部
硫酸バリウム	40部
2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2- モルフォリノープロパン-1-オン	3.9部
ジシアンジアミド	0.1部
KS-66	0.5部
カルビトールアセテート	7部
N-695ワニス	5部
TEPIC-H	3部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	5部
合計	100部

【0054】実施例4

分を3本ロールミルで混練し、組成物aを調製した。

前記合成例3で得られたCワニスを用い、以下の配合成分を

組成物a:

Cワニス	35部
フタロシアニングリーン	0.5部
硫酸バリウム	25部
2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2- モルフォリノープロパン-1-オン	3.9部
ジシアンジアミド	0.1部
KS-66	0.5部
カルビトールアセテート	5部
合計	70部

また、前記のように用意したN-695ワニスを用い、以下の配合成分を混練し、組成物bを調製した。

組成物b:

N-695ワニス	5部
----------	----

TEPIC-H	3部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	5部
硫酸バリウム	15部
カルビトールアセテート	2部
合計	30部

上記のようにして調製した組成物 a と組成物 b を 70 : 30 の割合で混合して二液形態のソルダーレジストインキ組成物を得た。

【0055】比較例 1

組成物 a :	
Dワニス	35部
フタロシアニングリーン	0.5部
硫酸バリウム	25部
2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2- モルフォリノープロパン-1-オン	3.9部
ジシアンジアミド	0.1部
KS-66	0.5部
カルビトールアセテート	5部
合計	70部

また、前記のように用意した N-695 ワニスを、

以下の配合成分を混練し、組成物 b を調製した。

組成物 b :	
N-695 ワニス	5部
TEPIC-H	3部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	5部
硫酸バリウム	15部
カルビトールアセテート	2部
合計	30部

上記のようにして調製した組成物 a と組成物 b を 70 : 30 の割合で混合して二液形態のソルダーレジストインキ組成物を得た。

【0056】比較例 2

組成物 a :	
Eワニス	35部
フタロシアニングリーン	0.5部
硫酸バリウム	25部
2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2- モルフォリノープロパン-1-オン	3.9部
ジシアンジアミド	0.1部
KS-66	0.5部
カルビトールアセテート	5部
合計	70部

また、前記のように用意した N-695 ワニスを、

以下の配合成分を混練し、組成物 b を調製した。

組成物 b :	
N-695 ワニス	5部
TEPIC-H	3部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	5部
硫酸バリウム	15部
カルビトールアセテート	2部
合計	30部

上記のようにして調製した組成物 a と組成物 b を 70 :

30 の割合で混合して二液形態のソルダーレジストイン

キ組成物を得た。

【0057】比較例 3

前記比較合成例 3 で得られた F ワニスを用い、以下の配

組成物 a :

F ワニス	35 部
フタロシアニングリーン	0.5 部
硫酸バリウム	25 部
2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2- モルフォリノープロパン-1-オン	3.9 部
ジシアンジアミド	0.1 部
KS-66	0.5 部
カルビトールアセテート	5 部
合計	70 部

また、前記のように用意した N-695 ワニスを用い、

組成物 b :

N-695 ワニス	5 部
TEPIC	3 部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	5 部
硫酸バリウム	15 部
カルビトールアセテート	2 部
合計	30 部

上記のようにして調製した組成物 a と組成物 b を 70 : 30 の割合で混合して二液形態のソルダーレジストインキ組成物を得た。

【0058】性能評価 :

(1) 仮乾燥後の指触乾燥性

上記の実施例 1~4 及び比較例 1~3 の各インキ組成物を、パターン形成された銅箔基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、80℃で20分間、乾燥させた基板を作製し、その塗膜表面の指触乾燥性を評価した。

- ◎ : 全く張り付き無し
○ : 殆ど張り付き無し
△ : ほんの僅かに張り付き有り
× : 張り付き有り

【0059】(2) 現像ライフ (乾燥管理幅)

上記実施例 1~4 及び比較例 1~3 の各インキ組成物を、パターン形成された銅箔基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、80℃で乾燥時間を10分間隔で20~90分まで変えて乾燥させた基板を用意する。これらの基板の塗膜にネガフィルムを当て、ソルダーレジストパターン通りに露光し、1%Na₂CO₃水溶液によりスプレー圧2kg/cm²で1分間現像し、仮乾燥後の現像ライフ (熱かぶりなく現像可能な最長乾燥時間) を調べた。

【0060】(3) 無電解金めっき耐性

試験基板の作製 : 上記実施例 1~4 及び比較例 1~3 の各インキ組成物を、パターン形成された銅箔基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、80℃で30分間乾燥させた。この基板の塗膜にネガフィルムを当て、ソルダーレジストパターン通りに露光し、1%Na₂CO₃水溶液

合成分を3本ロールミルで混練し、組成物 a を調製した。

以下の配合成分を混練し、組成物 b を調製した。

によりスプレー圧2kg/cm²で1分間現像し、パターン形成した。さらにこの基板を150℃で60分間熱硬化して試験基板を作製した。

【0061】無電解金めっき方法 : 上記のようにして作製した試験基板を、30℃の酸性脱脂液 (株) 日本マクダーミッド製、Metex L-5Bの20vol%水溶液) に3分間浸漬して脱脂し、次いで流水中に3分間浸漬して水洗した。次に試験基板を14.3wt%過硫酸アンモニウム水溶液に室温で3分間浸漬し、ソフトエッチを行い、次いで流水中に3分間浸漬して水洗した。10vol%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒~1分間浸漬して水洗した。次いで、試験基板を30℃の触媒液 (株) メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10vol%水溶液) に7分間浸漬し、触媒付与を行った後、流水中に3分間浸漬して水洗した。触媒付与を行った試験基板を、85℃のニッケルめっき液 (株) メルテックス製、メルプレートNi-865Mの20vol%水溶液、pH4.6) に20分間浸漬して、無電解ニッケルめっきを行った。10vol%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒~1分間浸漬して水洗した。次いで、試験基板を95℃の金めっき液 (株) メルテックス製、オウロレクトロレスUP15vol%とシアン化金カリウム3vol%の水溶液、pH6) に10分間浸漬して無電解金めっきを行った後、流水中に3分間浸漬して水洗し、また60℃の温水に3分間浸漬して湯洗した。十分に水洗後、水をよくきり、乾燥し、無電解金めっきした試験基板を得た。

【0062】無電解金めっき耐性 : 以上のように試験基

板に金めっきを行った後、セロハン粘着テープで剥離したときのレジスト層の剥がれの有無を評価した。判定基準は以下のとおりである。

- ◎ : 全く剥がれ無し
 ○ : 殆ど剥がれないもの
 △ : 剥がれのあるもの
 × : 全面剥がれのあるもの

【0063】(4) 感度

上記実施例1～4及び比較例1～3の各インキ組成物

を、パターン形成された銅箔基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、80℃で30分間乾燥させた。この基板の塗膜にコダック社製ステップタブレットNo. 2(21段)を当て、600mJ/cm²の露光量で露光し、1%Na₂CO₃水溶液によりスプレー圧2kg/cm²で1分間現像した後の残存段数を調べた。

【0064】上記各試験の結果を表1にまとめて示す。

【表1】

評価項目	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
(1) 仮乾燥後の指触乾燥性	◎	○	◎	○	×	◎	△
(2) 現像ライフ	60分	50分	40分	70分	80分	*)	50分
(3) 無電解金めっき耐性	◎	○	◎	○	×	—	△
(4) 感度	7段	7段	6段	8段	9段	—	6段
備 考	*) 80℃で20分間乾燥させた後では現像ができず、無電解金めっき耐性及び感度の評価は不能であった。						

表1に示す結果から明らかなように、本発明の実施例1～4のソルダーレジストインキ組成物は、感光性樹脂として従来のノボラック型エポキシアクリレートの多塩基酸無水物付加物を用いた比較例3に比べて、仮乾燥後の指触乾燥性や感度に優れ、また現像ライフにおいても同等以上であり、さらに、それらを用いて形成されたレジスト膜は、無電解金めっき耐性にも優れていた。これに対して、マレイミド成分が本発明で規定する範囲よりも少ない共重合体を感光性樹脂として用いた比較例1の場合、仮乾燥後の塗膜の指触乾燥性に劣っており、また得られたレジスト膜の無電解金めっき耐性にも劣っていた。一方、マレイミド成分が本発明で規定する範囲よりも多い共重合体を用いた比較例2の場合、仮乾燥後の塗膜の指触乾燥性には優れていたが、現像困難であり、ソルダーレジストとして用いるには不適當であった。

【0065】

【発明の効果】以上のように、本発明の光硬化性・熱硬化性ソルダーレジストインキ組成物において用いる感光性プレポリマーは、前記一般式(1)で示されるように、エステル型感光性成分に加えて、主鎖にイミド環が

導入されたものであるため、これを配合した組成物は、従来ソルダーレジスト用の好適な感光性樹脂として知られているノボラック型エポキシアクリレートの多塩基酸無水物付加物を配合したものと同等の特性を発揮できることに加えて、特に無電解金めっき耐性が向上し、またイミド環の導入によってガラス転移点が上がリ、仮乾燥後の指触乾燥性に優れた組成物が得られる。また、このような感光性プレポリマーを、熱硬化性成分として、結晶性で融点が130～160℃であり、且つ有機溶剤に難溶性である多官能エポキシ化合物と組み合わせるにより、仮乾燥後の指触乾燥性や現像ライフに優れると共に、得られる組成物のポットライフ、シェルフライフが長くなり、分散型の一液化が可能である。このようなソルダーレジストインキ組成物を用いてプリント配線板上に塗布し、所定のパターン通りに露光、現像し、その後ポストキュアを行うことにより、ソルダーレジストに要求される密着性、電気絶縁性、耐電蝕性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性、耐めっき性等に優れたソルダーレジスト膜を作業性よく形成することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08F 222/40
 299/00
 C08G 59/32

識別記号

MNJ
 MRN
 NHT

庁内整理番号

F I

C08F 222/40
 299/00
 C08G 59/32

技術表示箇所

MNJ
 MRN
 NHT

59/40 N J P
N K H
C O 9 D 11/00 P T E
H O 5 K 3/28
// C O 8 L 33/04 L J E
33/26 L J W

(72) 発明者 依田 恭一
埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

59/40 N J P
N K H
C O 9 D 11/00 P T E
H O 5 K 3/28 D
C O 8 L 33/04 L J E
33/26 L J W

(72) 発明者 市川 響
埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内
(72) 発明者 成田 康子
埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内